

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 29 (2)

IZDAN 1 FEBRUARA 1937

PATENTNI SPIS BR. 12828

Aceta G. m. b. H., Berlin — Lichtenberg, Nemačka.

Postupak za oplemenjivanje prirodnih i veštačkih proizvoda.

Prijava od 16 januara 1936.

Važi od 1 jula 1936

Pronađeno je, da se prirodni i veštački proizvodi, koji se sastoje sasvim ili delimično od proteinskih materija, njihovih derivata, odn. supstitucionih proizvoda, ili od drugih visokomolekularnih ne-proteinskih materija, a imaju u sebi bazne grupe, koje se mogu alkilirati, odn. grupe koje alkiliranjem postaju bazne ili jače bazne, mogu uz održavanje oblika i strukture uspešno dovesti u reakciju sa takvim sredstvima za alkiliranje, koja nisu sposobna za reakciju sa karboksilnim grupama ili koja nisu sposobna samo za reakciju sa ovim grupama. Pri tome se stvaraju vrlo dragoceni proizvodi sa novim svojstvima i sa manje ili više dalekosežno izmenjenom reakcionom sposobnošću. U najviše slučajeva poboljšava se moć primanja odn. fiksiranja kod supstanci sa kiselim, u datom slučaju na baze vezanim grupama. Takode i u drugom pogledu, na pr. u pogledu nabubiranja, nakvašenja i stabiliteta, može se znatno izmeniti ponašanje tih materija.

Prirodni ili veštački proizvodi, koji za ovaj postupak dolaze u obzir i sadrže pored karboksilnih grupa eventualno i druge grupe pristupačne alkiliranju sledeći su: vuna, hromirana vuna, hlorisana vuna, vuna koja je prethodno obradena alkalijama, odn. alkalno reagujućim solima, na pr. natrijevim tetraboratom, natrijevim tiosulfatom, natrijevim sulfatom, ili vodonikovim superoksidom, ili rodanovim solima, vuna obradena sa alkilsulfidima, otežavana ili neotežavana, prirodna svila, fibrinska veštačka svila, kazeinska veštačka svila, veštačka svila animalizirana

sa proteinskim materijama, konjska dlaka, perje, čekinje, koža, rogovi, otvrdnjavane ili neotvrdnjavane kazeinske mase, listovi želatina, životinjska koža neštavljena i mineralno ili vegetabilno štavljena, uobličeni derivati celuloze sa baznim azotom u eterskoj, esterskoj ili amidnoj grupi, na pr. proizvodi dejstva halogenalkilamina ili alkilamina na celulozu, celulozeacetatnu veštačku svilu, koja sadrži bazne ili pomoću alkiliranja bazno postajuće veštačke smole i t. d.

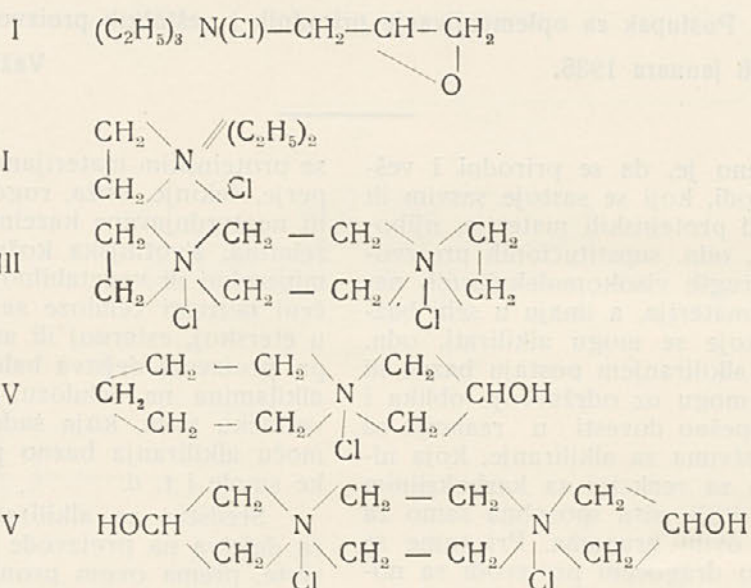
Sredstva za alkiliranje, upotrebljiva za dejstva na proizvode odn. materije te vrste, prema ovom pronalasku, mogu da budu različite prirode. Ona se mogu podeliti u sredstva za alkiliranje, esternog tipa, pod kojima treba razumeti sposobne za reakciju estere neorganskih, ili organsko-neorganskih kiselina i u aditivno dejstvujuća sredstva za alkiliranje, koja nemaju takve esterne grupe sposobne za reakciju. U ova spadaju pre svega jedinjenja, koja reaguju uz cepanje prstenastih oblika, ili uz intermedijarno stvaranje prstena. Zatim materije, koje sadrže dvostruke veze koje se lako adiraju, a naročito na primarnim amino grupama, na pr. α - β nezasićena karbonilna jedinjenja.

U poslednje pomenute i ovde naročito važne grupe spadaju na pr. sledeća jedinjenja: etilenoksid, propilenoksid, butilenoksid, cikloheksenoksid, epihlorhidrin, epifluorhidrin, epidihlorhidrin, glicid, butadiendioksid, fenoksipropenoksid, 1 metil-tio-2.3-propenoksid, glicidne kiseline i njene soli, soli 1.2-propilenoksid-3-sulfonske kiseline, 1-dietilamino-2.3-pro-

penoksid, 1-piperido-2.3-propenoksid, N-trietil-2.3-oksipropil-1-amonijev hlorid, koji ima formulu I, 1.2-propilensulfid, 1-hlor - 2.3-propilensulfid, etilenamin, butil-etenimin, dietil-eteniminijev hlorid (II), NN' -dietilen-piperaciniumhlorid (III), penta-metilen- β -oksitrimetilen-iminiumhlorid (IV), metil- γ -hlor - β oksipropil) - β oksit-tetrametilen-iminiumhlorid, NN' -bis - β - oksitrimetilen-piperaciniumhlorid (V), proizvod od dejstva 2 mol kalijevog hidroksida je cikloheksil-tri - (γ -hlor- β -oksi-propil) - amoniumhlorid, dia-cometan, akrolein, kao i proizvoljne kombinacije takvih tela, na pr. etil - β -hloretil-eteniminijev hlorid, etil-benzil-eteniminijev hlorid od dietil-eteniminijev hlorida i epihlorhidrina.

Sredstva za obradu, prema kojima proizvodi ovog pronalaska pokazuju promenenu odn. poboljšanu reakcionu sposobnost su na pr. boje, derivati boja, prirodne ili veštačke materije za štavljenje, sredstava za bajcovanje, otežavanje i rezerviranje, sredstava protiv moljaca, zatim sredstva za aciliranje, kao što je anhidrid sirćetne kiseline u prisustvu sumporne kiseline (vidi Münz und Haynn Chemiker-Zeitung 1922, str. 945), poslednja naročito onda, kada su hidroksilne grupe uvedene u sklop, kao što je to slučaj kod alkilenoksida.

Sredstva za alkiliranje mogu dejstvovati na materijal, koji se obrađuje kao tečna, rastvorena u vodi i u organskim rastvornim sredstvima, odn. dispergirana, ili



U grupu sredstava za alkiliranje esternog tipa spadaju na pr. sledeće materije: metilbromid, metiljodid, etilbromid, etiljodid, n-butiljodid, benzilhlorid, p-nitrobenzilhlorid, etilenhlorhidrin, metilesterhloracetalne kiseline, hloracetaldehid, hloraceton, 1.3 - dihloraceton, 1.4-dibromdiacetil, natrijum hlorometilbenzolsulfonat, u lancima sa strane hlogenisanne soli ksilolsulfonske kiseline, alkilni esteri alkilsulfonskih kiseline, alkilni esteri toluolsulfonskih kiseline, alkilni esteri nftalin-sulfonskih kiseline, β - hloretil - metilsulfit, di- β - hloretil - metilamin, natrijev dimetilaminoetanolsulfat. I te materije mogu se upotrebljavati međusobno proizvoljno pomešane ili u mešavini sa sredstvima za alkiliranje iz prve grupe. Tako su na pr. vrlo aktivne mešavine alkilenoksida, sa lako reagujućim halogenkim jedinjenjima.

i kao gasovita, pri običnoj ili povišenoj temperaturi, i pri običnom smanjenom ili povišenom pritisku. Naročito jednostavna i preimućstvena obrada u gasnoj fazi vrši se u zatvorenim aparatima, pri čemu treba, bar pri preradi većih količina voditi računa o dobrom razmešavanju. Naročito ujednačeno svestrano reagiranje postiže se, ako gasovi iil pare, vrše dejstvo pod određeno menjajućim se pritiskom, na pr. sa promenama pritiska od 40-250 m/m vodnog stuba.

Takođe i pri radu sa rastvorima reagujućih materija, preporučuje se upotreba zatvorenih aparata sa stalnim kružnim obrtanjem sadržine, na pr. poznatih aparata za bojenje, naročito kada obrađujuća sredstva već pri radnoj temperaturi imaju znatan pritisak pare. Jednostavan, u mnogo slučajeva upotrebljiv postupak za obradu tekstilija, a naročito vune, sa-

stoji se u tome, što se materijal u vidu rastresitog materijala, raščešljana, i u spletovima, probitačno posle prethodnog okvašenja tako složi u jedan obrtljivi kazan da se može više pokretati i što se zatim po dodatku obradujućih sredstava zatvoreni sud pusti da pri potrebnoj temperaturi sasvim polako rotira.

Gornja granica temperature dejstva je određena samo sposobnošću otpornosti materijala, koji se obrađuje. Kod osetljivih proizvoda, na pr. vune, preporučuje se, da se upotrebe srednje temperature na pr. između 40 i 80° C.

Obrada materijala sa većim površinama, naročito tkanina može se vršiti i mestimično pomoću nanošenja jednog sloja, koji sadrži slabo ili nikako otopljiv alkilenoksid, so neke salicidne kiseline, ili druge gore navedene materije.

Naročiti katalizatori za sprovođenje reakcije nisu uglavnom potrebni. Kod alkilenoksida i alkilensulfida, pojačava se brzina reakcije u nekim slučajevima, ako se radi u prisustvu baznih materija, na pr. trietilamina, dietilamilina, piridina, ili u prisustvu drugih poznatih sredstava za ubrzavanje reakcije sa alkilenoksidima, na pr. u prisustvu natrijevog acetata, natrijevog hlorida, natrijevog fluorida, kalcijevog hlorida magnezijumovog hlorida, magnezijumovog perhlorata, tetrametilenamonijevog hlorida. Sa uspehom se mogu upotrebiti i materije kapilarno aktivnog karaktera, na pr. trimetildodecilamonijumhlorid. Već male količine takvih materija na pr. 1-5% trietilamina, preračunato na materiju, koja se obrađuje, vrše dejstvo. Između ostalog preporučuje se, da se i kod alkilenoksida i njihovih derivata obrađuju proizvodi u slabo kiselom stanju, odn. slabo kiselom medijumu, na pr. u prisustvu sirćetne ili mravlje kiseline. Kod sporo reagujućih halogenskih jedinjenja, može se reakcija ubrzati dodatkom male količine jodida, na pr. kalijevog jodida, trimetildodecilamonijevog jodida. Sredstva, koja reaguju neutralno ili alkalno, koja vezuju kiseline odn. puferna sredstva koja se mogu upotrebiti u zajednici sa sposobnim za reakciju sredstvima za alkiliranje esternog tipa, jesu na pr. natrijev bikarbonat, kalijev acetat, boraks, natrijev fosfat, natrijev silikat, magnezijev oksid, kalcijev karbonat.

Na brzinu reakcije znatno utiče i stanje nabubrenja. Stoga je za reakciju u većini slučajeva vrlo potrebno prisustvo vode, odn. vodene pare. Naročito kod hidrofiličnih vlakana, kao vune, koja se zbog poštete materijala obrađuju pri moguće nižoj temperaturi, od važnosti je izve-

zna sadržina vlage. Potpuno suva, obična ovčija vuna, reaguje pri niskim temperaturama, na pr. na 40° C čak i sa relativno reaktivnim sredstvima za alkiliranje, kao brometil, vrlo malo, odn. vrlo polagano, tako da na pr. u toku od 2-3 časa ne nastupa praktički upotrebljiv efekt. Pri radu u gasnoj fazi preporučljiva je na pr. kod vune relativna vlažnost vazduha od 50-100%. Znatno povećanje reakcione sposobnosti može se postignuti prisustvom ili prethodnom preradom sa sredstvima za nabubranje, koja su specifična za materijal namenjen obradi. Pogodna su nabubravajuća sredstva za proteinske materije, kao vunu, na pr. formamid, acetamid, tiokarbamid, fenol, rezorcin, metilalkohol, glikol, soli salicilne kiseline, soli krezol-sulfonske kiseline, rodanidi. Istina, ta sredstva moraju se pažljivo upotrebljavati, jer ista u velikim količinama ili pri nepogodnim uslovima rada, mogu da prouzrokuju štetu. Za materijal od celuloze i celuloznih derivata, dolaze delimično u obzir iste materije, a osim toga i već poznata specifična sredstva, na pr. alkoholi za acetilcelulozu. Prisutna mogu biti takode i oksidujuća ili redukujuća sredstva za beljenje, kao i poznata sredstva za zaštitu životinjskih vlakana, na pr. sulfitna otpadna lužina, kondenzacioni proizvodi od fenolsulfonske kiseline i formaldehida, zatim aledhidi materije, koje ocepljuju aldehid, antioksigeni i t. d. Da se materija namenjena obradi može podvrgnuti i prethodnoj obradi sa hemiskim sredstvima koja je reaktiviraju, već je napred pomenuto. Tako se na pr. reakciona sposobnost vune prema alkilenoksidima i drugim sredstvima za alkiliranje znatno pojačava pomoću slabog hloriranja.

Nije neophodno potrebno da se dejstvjuće materije dodaju proizvodima u takvom stanju. One se mogu stvarati iz predprodukata pomoću pregrupisanja, kondenzacije ili cepanja i tako mogu manje ili više reagirati u stanju postanka. Tako na pr. mogu se stvoriti alkilenoksidi u vlažnoj toploti pomoću dejstva metalnih oksida ili hidroksida, kao što su magnezijev oksid ili olovni hidroksid, na halogenhidrine. Iz kvaternernih soli koje nose γ -hlor- β -oksi-propil grupe na azotu, može se pri dejstvu 1, 2-propilenoksida na materiju, natopljenu sa rastvorom tiokarbamida, stvarati se prvo 1, 2-propilensulfid. Halogenski alkili oslobađaju se pri termičkom cepanju nepostojanih halogenskih alkilata ili iminoeternih soli. Takode se za pronalazak može iskoristiti laka cepljivost kvaternernih polialilen-poliamino soli, na pr. polimeriza-

cionih proizvoda od halogenalkilamina.

Pri reakciji sa alkilenoksidima i njihovim derivatima može da bude korisno, da se reakcija sprovodi ili bar započne u slabo kiselom stanju odn. u slabo kiselom medijumu, na pr. u prisustvu sirćetne, mlečne mravlje, ili oksalne kiseline. Upotreba jačih kiselina, koje ne pripadaju halogenvodoničnoj grupi, kao što su na pr. sumporna kiselina, oleumetiltaurin, izobutilnaftalin-sulfonska kiselina, uglavnom je samo onda probitačna, kad nije potrebno neko naročito dalekosežno dejstvo. Pri izboru uslova rada, treba imati na umu da vuna u prisustvu umerenih količina jakih kiselina bolje podnosi više temperature i duže vreme obrade, nego u neutralnom ili alkalnom stanju.

Ako ostatci koji ulaze u materiju ili u sposobne za reakciju visokomolekularne komponente iste, sadrže još sposobnu za reakciju esternu grupu, na pr. halogen u hloroksiopropil grupi, onda se materija može docnije, naročito istovremeno sa procesom bojenja ili štampanja obradivati sa sredstvima, koja izazivaju dalje izmene afiniteta spram boje u željenom pravcu. Sredstva koja mogu da pojačaju bazni karakter su amini, naročito terciarni, kao trimetilamin, piridin, izohinolin, tiokarbamidi. Druge materije pogodne za supstanciju su sulfiti, tiosulfati, soli merkaptomasnih kiselina, ili soli merkaptosulfonskih kiselina, sulfhidrati amina ili slabih neorganskih baza.

Pomoću reakcije sa sredstvima za alkiliranje ili sa mešavinama istih, ukoliko istovremeno ne udu i kisele grupe, znatno se povećava afinitet obradenih proizvoda za kisele boje. Naročito su jaki efekti na vuni i drugim životinjskim vlaknima. Usled toga moguće je vunu, obradenu prema ovom pronalasku obojiti u prisustvu repositoanih acetatnih veštačkih vlakana pri niskoj temperaturi, koja ovima ne škodi (ispod 85° C), bez pogoršavanja iskorišćenja boje i postojanosti boje. Naprotiv postiže se neki put čak i sa običnim egalizirajućim bojama, bolja otpornost na pranje i na vodu, nego pri inače uobičajenom bojenju sa kuvanjem neobradene vune. Dalje je na pr. pri upotrebi epihlorhidrina moguće, da se dodatak kiseline pri bojenju znatno smanji, ili da se bojadiše uopšte bez dodatka kiseline, tako da kod tkanina, mešanih od vune i prethodno bojene acetatne veštačke svile, one samo umereno postoje acetatne boje manje stradaju i dobivaju se čistiji dvobojni efekti.

Takođe i pri bojenju, ili naknadnom prevlačenju poluvune ili mešavina od vu-

ne i veštačkih pređenih vlakana, u neutralnom kupatilu glauberove soli, sa kiselim odn. supstantivnim bojama, od velikog je značaja poboljšanje moći rastezanje vune.

Pojačavanje afiniteta spram boje još je od naročitog značaja za štampanje. U tom slučaju se obično poboljšava moć vunениh vlakana za primanje boje pomoću hloriranja, pri čemu lako može doći do oštećenja vlakana, koje se ispoljava u opadanju otpornosti na vlagu. Obrada vune sa epihlorhidrinom, kao što je to opisano u primeru 6 postiže veće pojačavanje afiniteta nego slabo hloriranje. Ako se izuzetno želi naročito jako dejstvo, onda se može vuna posle prethodnog hloriranja obradivati i sa sredstvima ovog pronalaska.

Porastu afiniteta prema kiselim sredstvima za obradu odgovara opadanje srodstva prema baznim supstancama, ukoliko se pomoću sredstava za obradu ne uvede, odn. ne stvori još jedan kiseli ostatak, kao na pr. u slučaju upotrebe natrijevog propilen-oksidsulfonata. Na pr. dobivaju se na vuni ili prirodnoj svili obradenoj epihlorhidrinom sa baznim bojama kao metilvioletom (Schulz, VII izdanje, sveska I str. 327) znatno slabija obojenja. Pojačavanje baznih osobina može postati još vidnije, ako pri istom supstitucionom stepenu reagujuća materija, na pr. N-dietil-etilen-iminium-hlorid, sadrži još i bazni azot. Naprotiv, posle obrade vune sa natrijevim propilenoksid-sulfonatom, jako će se smanjiti sposobnost za primanje kiselih boja, dok će afinitet za bazne materije odgovarajući porasti.

Pomoću zajedničke prerade obradenih i neobradenih proteinskih vlakana, koja su obradena različito jako ili sa suprotno dejstvjućim sredstvima mogu se postignuti raznovrsni dragoceni efekti. Tako se na pr. mogu dobiti obojenja ton u tonu, pri čemu se razlike u dubini tona mogu varirati pomoću temperature bojenja i odn. ili pomoću vrste i količine dodate kiseline. Pomoću naknadnog prevlačenja ili prethodnog bojenja sa baznim bojama ili istovremene upotrebe od više kiselih boja, sa relativno različitim moći primanja za obradenu i neobradenu odn. sa suprotno delujućim sredstvima obradena vlakna, mogu se postignuti i dvobojni efekti. Na pr. dobijaju se neobično jake razlike pri bojenju sa jednakim bojama ili mešavinama boja, ako se zajedno preraduje obična vuna i vuna, koja je posle prethodnog hloriranja obradivana sa epihlorhidrinom. Prirodno je, da postupak nije ograničen na obradu ujednačenih

materija. Isto tako dobro čak i sa naročitim preimućstvom mogu se na opisani način izmeniti i mešavine vlakana, na pr. mešani konci od acetatne veštačke svile i vune, mešani konac od viskoze, vlakna i vune, mešane tkanine, delovi odeće namenjeni ponovnom bojadisanju, ili stari materijal.

Postupak se može primenjivati i u kombinaciji sa pranjem, bojadisanjem ili štampanjem, ili u kombinaciji sa fiksiranjem drugih sredstava obrade, na pr. bajcovanjem. Tako se mogu lako reagujuća sredstva za alkiliranje, na pr. halogenalkilamini, odn. polihalogenalkilamini davati pastama za štampanje sa kiselim bojama, pri čemu eventualno treba produžiti vreme parenja. Roba se može po štampanju i međusušenju ili parenju, pri pogodnoj vlažnosti vazduha i temperaturi, ostaviti još tako dugo da stoji, dok proces alkiliranja nije dovoljno daleko napredovao. Dalje se mogu vunene tkanine, filcno sukno i drugi gust površinski materijal natopiti jakim rastvorima boja pri običnoj ili umereno povišenoj temperaturi i zatim pomoću toplog, vlažnog ležanja, u prisustvu nekog sredstva za alkiliranje, na pr. epihlorhidrina, može se obojenje fiksirati u željenoj trajnosti. Sredstvo za alkiliranje može već unapred da se nalazi u kupatilu za natapanje, ukoliko je dovoljno neotparljivo. Na taj način uspeva, da se dobiju vrlo jednaka obojenja u dobroj izdržljivosti na gustom materijalu.

Od naročite je važnosti naknadna obrada predmeta bojenih bojom rastvorljivom u vodi sa sredstvima za alkiliranje, ili sa proizvoljnim kombinacijama istih. Za praktično sprovođenje takve naknadne obrade mogu se obojene tekstilije, krzna, kože i t. d. impregnirati jednim rastvorom sredstva za alkiliranje i iste zatim ostaviti da leže pri pogodnoj vlažnosti vazduha i temperaturi, dok reakcija nije dovršena, ili dovoljno napredovala. Naravno, može se i u tom slučaju tok ubrzati ili u nekom određenom pravcu uplivisati, pomoću bubreći dejstvujućih i odn. ili drugih dodataka koji ubrzavaju reakciju, ili pomoću prethodne obrade, kao i pomoću odgovarajućeg podešavanja pH-vrednosti. Sa naročitim preimućstvom radi se sa parama reagujućih materija pošto se na taj način izbegava svaka opasnost od razmrljavanja, na pr. kod višebojnih mešanih tkanina ili kod štampanih predmeta. Nsto tako, ako se na robu nalaze sredstva za oživljavanje ostaju nedirnuta, dok se ista pri mokroj obradi mogu skidati ili bar skupljati na izvesnim mestima.

Istina treba paziti u oba slučaja, jer neke boje podležu pomeranju u tome, što treba uzeti u obzir pri bojadisanju. Naročito naginju menjanju boje p-oksiaco boje sa lako pokretljivim hidroksilnim vodonikom, na pr. oranž I (Schulz, VII izdanje, sv. I, str. 84) i boje sa reaktivnim, naročito primarnim amino grupama, kao što je alizarinsafiol. Zavisno od vrste promene boje može se smanjiti pomoću odgovarajućeg podešavanja pH-vrednosti. Uopšte su promene utoliko jače, ukoliko se reakcija više pomera prema alkalnoj strani. Odgovarajući tome preporučuje se, da se u takvim slučajevima reakcija sa alkilenoksidima sprovodi u slabo kiselom medijumu, ili bar da se počne u istom. U prisustvu jakih kiselina, koje teško reaguju ili ne reaguju sa alkilenoksidima, na pr. sumporne kiseline, efekt je na pr. kod epihlorhidrina manje dobar, i može se i dokazati, da se reakcija razvija odstupajući ne samo kvantitativno, nego i kvalitativno.

Jednovalentna sredstva za alkiliranje, kao propilenoksid, jodetil, brometil, benzilhlorid, metilester hlorsirćetne kiseline, hloraeton reaguju kod vune i hemiski sličnih prirodnih i veštačkih proizvoda manje jako i ne daju pod blagim uslovima, na pr. pri temperaturama od 50 do 60° C neko dalekosežno poboljšanje trajnosti, kao sredstva za alkiliranje sa više od jedne funkcione grupe, kao što su epihlorhidrin, butadiendioksid i ostala. Ali se postiže znatno povećanje efekta, ako se kombinuju jednostavna sredstva za alkiliranje tipa estera sa jednostavnim sredstvima za alkiliranje tipa alkilenoksida i njihovih analoga, na pr. sa molekularnim mešavinama od 1, 2-propilenoksida i jodetila, metilestera hlorsirćetne kiseline benzilhlorida ili hloraetona.

Krajnja trajnost jednog obojenja je uopšte bolja, ako se alkiliranje vrši posle bojenja, jer očevidno posle dejstva sredstva za alkiliranje može da se vrši još jedno kretanje boje prema mestu jačeg baziciteta, odn. najvećeg afiniteta. Tom kretanju boje odgovara ono malo smanjenje jačine boje, koje se može posmatrati i u slučajevima, u kojima se hemiska promena boje može smatrati kao isključena.

Za naknadnu obradu dolaze principiarno u pitanje bojenja sa proizvoljnim bojama sa kiselim grupama, pre svega tipične boje za vunu i svilu, a od njih imaju preimućstvo takozvane egalizujuće boje, naročito dragoceni, trajni na svetlosti, zastupnici te klase, na pr. koji dolaze u prodaju pod nazivom antralan boje

(I. G.). Teško se mogu predmeti, koje treba jednako obojiti prvo sa egalizirajućom bojom ujednačeno obojiti i zatim se dopuniti odsutna otpornost na vodu i pranje pomoću naknadne obrade, na pr. sa epihlorhidrinom. Samo malo mućenje tona, koje nastaje pri probitačnom izboru boje neznatno je u poređenju sa jakim izmenama tona i sjaja boje, koje normalno nastupaju pri naknadnom hromiranju.

Iako u slučaju egalizirajućih boja efekt izgleda nedovoljan, ipak može postupak biti od velike koristi pri upotrebi za bojenje sa bojama otpornim na pranje i vodu, na pr. sa proizvodima, koji dolaze u prodaju pod nazivima supramin boje (I. G.), supranol boje (I. G.) ili palatin trajne boje (I. G.) čak i kod boja za naknadno hromiranje ili kod metalhrom boja mogu se postignuti poboljšanja, koja u graničnim slučajevima mogu biti od važnosti.

Doduše to poboljšanje obojenja pomoću sredstava za alkiliranje ima na prvom mestu značenje za obojenja sa kiselim bojama, odn. za boje sa kiselim grupama, ali je ipak postupak prenošljiv i na bazne boje, pri čemu se upotrebljuju sredstva, koja unose sobom kisele grupe, na pr. već pomenuti natrijum 1, 2-propilenoksid-3-sulfonijat. Na ovom mestu treba još napomenuti, da proizvodi, koji dolaze u naknadnu obradu, mogu da su već pre ili za vreme bojenja unapred obrađeni sa sredstvima za alkiliranje, eventualno druge vrste. Na pr. može se vuna u sirovom, probitačno nekiselom stanju prvo podvrgnuti dejstvu propilensulfida, pa se tek posle prerade u tekstilije preduzeti bojenje sa kiselim bojama, a zatim u svrhu poboljšanja otpornosti podvrgnuti još jednoj naknadnoj obradi, na pr. sa epihlorhidrinom. Materijal izmenjen pomoću alkiliranja, naročito vune i druge uobličene keratinske materije mogu imati i znatno pojačanu hemisku otpornost. Kod vune pada taj efekt naročito jasno u oči, kada se upotrebljuju sposobne za reakciju materije sa najmanje 2 promenljive ili uz stvaranje bar jedne promenljive grupe, na pr. butadiendioksid, 1, 2-propilensulfid, epihlorhidrin, 1-hlor-2, 3-propilenoksid, tetrahloroksipropilamonijumhlorid. Vuna, obrađena sa tim ili sličnim materijama potrebuje znatno duže vremena za rastvaranje u alkalijama, tako da je obrađeni materijal naročito pogodan za takve predmete, odn. mešane predmete, koji treba da budu podvrgnuti jednom alkalnom procesu bojenja, na primer sa sumpornim, »kipskim«, ili naftol bojama, ili

nekoj drugoj oplemenjavajućoj alkalnoj obradi, na pr. alkalnom pranju, procesu mercerizovanja ili skupljanja.

Pri bojenju sa naftol-AS-bojama dalje je još važna okolnost, da vuna, koja je prethodno obrađivana sa alkilenoksidima, na pr. epihlorhidrinom, manje pokazuje ono neželjeno sopstveno vezivanje sa diaconijumovim solima, od materijala, koji nije obrađivan. Posledica toga je, da se mogu dobiti znatno čistiji tonovi boje. Na pr. dobiva se na vuni obrađenoj sa epihlorhidrinom, pa zatim beljenoj sa vodonikovim superoksidom, pomoću 2,3-oksi-naftoil-aminobenzola i diaconijumove soli od „Echtblau BB Base“, (Schulz, VII izdanje, sv. II, str. 91) dobro marinsko plavo, dok obična vuna, na isti način prethodno obrađena daje samo zelenkastu plavo-sivu boju. Taj nalaz je neobično iznenadjući, jer inače pojačanju afiniteta spram boje kod vune odgovara pojačano sopstveno vezivanje. Taj nalaz pokazuje kao i drugi već opisani da alkiliranje vune, ne znači reaktiviranje vlakana u smislu labavljenja strukture, već znači specifičnu izmenu hemskog karaktera.

Dalje je ustanovljeno, da mnoga napred pomenuta sredstva za alkiliranje, naročito alkilenoksidi i alkilenimini odn. njihovi derivati, kao i na poslednje analogno reagujući halogen alkilamini i polihalogenalkilamini tako izmenjuju proteinske proizvode, da su isti mnogo manje podložni štetama, nastalim usled nagrivanja od strane malih organizama, kao i napadima bakterija i plesni. Pod izvesnim okolnostima može se postignuti stalno i potpuno zaštitno dejstvo. Vrlo dobri rezultati postižu se u tom pogledu, na pr. sa epihlorhidrinom, koji ima to preimućstvo, da je pri gasnoj obradi primenljiv i za one predmete, koji se ne mogu, ili se bez daljnjeg ne mogu podvrgnuti mokroj obradi sa rastvorima poznatih sredstava za zaštitu od moljaca, kao što su tepisi, konfeksionirana roba, uni forme i sl. Predmeti, koji su već od moljaca napadnuti, na pr. jastučasti nameštaj punjen vunom, dlakom, jorgani, jastuci, mogu se tako na jednostavan način očistiti od moljaca i ujedno zaštititi od istih.

Pored već pomenutih alkilenoksida ili alkilenimina, kao što su epihlorhidrin, epiflorhidrin, butadiendioksid, butil-etilenimin, dialkiletileniminiumhalogenidi i t. d. dolaze i proizvodi u obzir, koji imaju kapilarnoaktivne ostatke, specifično zaštićujuće grupe već poznatog dejstva i/ili druge grupe osim bazne, koje čine iste rastvorljivima u vodi,

na primer propenoksid derivati od halogenoksidtrifenilmetansulfonskih kiselina.

Pa i ako se samo o tome radi, da se gotovi proizvodi štite od štetočina, mogu se sve gore opisane dodate mere primeniti, kao na pr. dodatak sredstava za nabubranje, katalizatora, sredstava za beljenje, sredstava za zaštitu vlakana. Kod osetljivih proizvoda zahteva se pri radu u gasnoj fazi sa visokom vlažnošću vazduha velika obazrivost. Mora se izbegavati, da se pri rashlađivanju kondenzuje vlaga i zato je probitačno, da se pre otvaranja komore vlažan vazduh potisne toplim suvim vazduhom ili da se bar glavna količina vlažnog vazduha odstrani pomoću odsisavanja.

Primer 1.

Zefir-vuna obrađuje se u odnosu 1:40 za vreme od 8 časova na temperaturi od 40° sa 1%-nim rastvorom propilenoksida u vodi. Vuna je spolja nepromenjena, izuzev što je sasvim malo požutela. Ona sada pokazuje naročito u neutralnom ili slabo kiselom bojanom kupatilu znatno jači afinitet spram kiselih boja, na pr. spram alizarindirekt plavog A (Schulz, VII izdanje, dopunska sveska, str. 62) nego jedan uporedan uzorak, koji je na isti način obrađivan samo sa vodom. Ako se rastvoru propilenoksida doda još 2% trietilamina, proračunato na vunu, onda je obojenje još dublje.

Primer 2.

Zefir-vuna u jednom zatvorenom sudu, koji ima sadržinu 100 volumenskih delova preračunato na jedan težinski deo vune, zagreva se na 50° C u toku od 8 časova u ovlaženom stanju u pari propilenoksida (25% od težine vune). Oksipropilirana vuna ponaša se naročito spram boja, koje vuku prema neutralnom isto kao i ona obrađena prema primeru 1. Na isti način mogu se oplemeniti konci navijeni na tela, na pr. kanete sa vunenim krep-koncem. Suva i mokra čvrstina konca nije se izmenila pri obradi. Pri zajedničkom radu u mustrama sa obrađenim i neobrađenim krep-koncem, postoji mogućnost da se postigne istovremeno nabiranje i efekti ton u tonu.

Primer 3.

Mešani konac od 50% vune i 50%

viskoze-vlakna drži se u toku od 16 časova na 40° C u vazduhu, koji sadrži propilenoksid. Pri zajedničkom bojadisanju sa 1% „Pegubraun“ (Schulz, VII izdanje, sv. 11, str. 173) bojadiše se tako obrađeni konac već na 50 do 85° C mnogo intenzivnije i mnogo ujednačenije nego neobrađeni konac.

Primer 4.

Neotežana prirodna svila zagreva se na 50° C u toku od 14 časova pri 92% relativne vazdušne vlažnosti u jednoj zatvorenoj komori, koja ima sadržinu od 160 volumenskih delova, sa 20% etilenoksida. Afinitet tako obrađene spolja nepromenjene svile prema kiselim bojama, kao što su eozin S (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 375) azo-vuneno plavo (Schulz, VII izdanje, sv. I, str. 55), alizarin-direkt-plavo (vidi gore), amidonaftol crveno (Schulz, VII izdanje, sv. I, str. 58) znatno je porastao. Osim toga je otpornost obojenja na vodu poboljšana. Spolja je svila ostala nepromenjena. Otpornost na kidanje je neznatno popustila, prelomno razvlačenje odgovarajući se popelo.

Primer 5.

Vunena roba u komadima potopi se u 1%-ni rastvor glicida u vodi i posle se odcentrifugira. Tako obrađena roba ne promenuje se spolja posle 9-to časovnog zagrevanja na 50° C, ali pokazuje znatno pojačanu sposobnost za prijem mnogih kiselih boja, na pr. alizarin-direkt-plavog A (vidi gore).

Primer 6.

Vuneni konac nakvasi se dobro vodom, koja sadrži 1% dodeciltrimetilamonijodida, jako se odcentrifugira i drži se obešen u toku od 12 časova na 50° C u jednoj komori sa 20% epihlorhidrina, proračunato na težinu vune. Afinitet vune supstituisane sa epihlorhidrinom za boje ili komponente boja sa kiselim grupama, na pr. alizarin-direkt-plavo A (vidi gore), tiacin-crveno R (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 121) ili indigozol-zeleno IBA (Schulz, VII izdanje dop. sv. str. 109) neobično je pojačan. Slično ali ipak ne tako jako dejstvo dobiva se, ako se suva vuna obrađuje na isti način sa mešavinom epihlorhidrina i vazduha pri 75% relativne vazdušne vlage. Može se pretpostaviti, da po prij-

mu hloroksipropil-grupe nastupaju daljnje, sekundarne promene, koje pojačavaju efekt. Da li se i koje se grupe pored amino-grupa još izmenjuju, ostaje za sada izvan interesa. Aka je vuna dovoljno supstituisana, onda su reakcije kod amino-grupa samo još slabo pozitivne, ili izostaju sasvim. Tako na pr. vuna, koja je obradivana sa epihlorhidrinom u gasnoj fazi do porasta njene težine od oko 11% -ne daje više pri kratkom kuvanju nihidrin reakciju, protivno ishodnom materijalu. Ta vuna pokazuje pojačanu stabilnost spram ultravioletnih zrakova čak i posle prethodnog beljenja sa vodonikovim superoksidom. Prema tome je efekt beljenja relativno trajan. Obična vuna daje već posle znatno kraćeg zračenja jasno pojačanu reakciju na labilni sumpor. Dalje su obojenja dobivena na obradenim vlaknima sa kiselim bojama, na pr. sa amidonaftol crvenim BB (vidi gore) u prisustvu sumporne kiseline znatno otpornija na vodu i na pranje od istih obojenja na običnoj vuni. Dalje treba naglasiti da obradeni vuneni konac mnogo manje naginje nabiranju i stoga je pogodan za izradu poruba u vunenom suknu. Onda ne postoji pri valjanju opasnost da se porubi biti više ili brže izvaljani od sukna.

Primer 7.

10 kg. rastresite, dobro oprane i pri 95% vazdušne vlage, pri sobnoj temperaturi kondicionirane vune, umotava se u delovima od po 1 kg. u rastresitu pamučnu tkaninu i naslaže se u jedan sud od 100 litara sadržine. Zatim se tome doda 1 kgr. epihlorhidrina, sud se zatvori i pusti se prvo da rotira sasvim polako u toku od 6 časova na sobnoj temperaturi, a zatim u toku od 10 časova na temp. od 55° C. Vuna se zatim dalje preraduje na uobičajeni način u kamgarn.

Primer 8.

Jedan težinski deo tkanine otporne na kiselinu, izradene od mešanog vlakna, od 70 delova vune i 30 delova veštačkog vlakna od polivinilhlorida, obraduje se 14 časova pri 92% relativne vazdušne vlage i 50° C, u 100 volumenskih delova vazduha sa 15% epihlorhidrina u obliku pare. Tkana se zatim može na 60 do 75° C bojiti sa bojama za vunu bez oštećenja vlakana od veštačke smole, osetljivih na toplotu.

Primer 9.

Mešavina vlakana od dve trećine sjaj-

ne acetatne svile i jedne trećine vune, obraduje se na 20—50° C na fino dispergiranom rastopinom oleina, koja sadrži 50% epihlorhidrina. Vlaknasta masa oslobođena od suviška presovanjem, koja sadrži 10% oleina, drži se u zatvorenim sudovima u toku od 12 časova na 40—60° C. Zatim se roba dalje preraduje na uobičajeni način. Dobiva se konac, koji uprkos njegovoj maloj sadržini vune, pri relativno maloj temperaturi bojenja, koja ne škodi acetatnoj svili, daje se kiselim bojama snažne mešane efekte.

Primer 10.

Vuna se impregnira sa 5%-nim rastvorom piperidopropenoksidacetata, od centrifugira i zagreva se u toku od 16 časova na 40° C. Pojačanje afiniteta prema boji vrlo je znatno. Još jači efekt postiže se pomoću primene slobodne baze, ipak se jako alkalna reakcija uglavnom ne želi. Mesto piperidopropenoksidacetata, može se upotrebiti i proizvod nagomilavanja dimetilsulfata na piperidopropenoksid.

Primer 11.

Vuna se obraduje sa 3%-nim rastvorom 1-N-oktahidrokarbazolil-2.3-propenoksidacetata na 40 do 50° C i zatim se u toku od 16 časova zagreva na 60—65° C. Afinitet za kisele boje je pojačan.

Primer 12.

Zefir-konac impregnira se na 50° C sa 3%-nim rastvorom 1-dodecil-metilamino-2.3-propenoksid-metosulfata, koji sadrži u jednom litru 5 gr. dodeciltrimetilamonijodida i posle centrifugiranja zagreva se u toku od 16 časova na 50° C. Obojenja sa kiselim bojama ispadaju dublja, naročito pri neutralnom bojenju. Istovremeno se postiže efekt omekšavanja sa otpornošću na pranje.

Primer 13.

1 kgr. vune impregnira se sa 15%-nim rastvorom tiokarbamida, od centrifugira se i zatim se obraduje pri 75% relativne vlažnosti vazduha u toku od 14 časova na 50° C sa 25% propilenoksida, u jednom sudu od 100 litara sadržine. Zatim se alkilirana vuna grundira u toku od 3/4 časa na 30° C sa alkalnom disperzijom 2.3-oksi-

naftol-1-aminobenzola (naftol AS) (rastvor I), zatim se odcentrifugira i bez međupranja razvija na temperaturi od 30°C u toku od 3/4 časa, sa rastvorom diacotijumove soli od „Echtblau BB Base” (vidi gore) (rastvor II). Dobiva se marinsko plavo sa crvenom nijansom, dok se na neobrađenoj vuni dobiva samo prljavo, slabo zeleno-plavo.

Rastvor I:

Za 100 delova vune rastvori se 1 deo naftola AS u dva volumenska dela alkohola, 0,5 vol. delova natrijeve lužine od 34°Bé, i u jednom vol. delu vode. Rastvor se sipa u jedno kupatilo, koje u 850 vol. delova vode od 35°C sadrži 12 vol. delova turskog crvenog-ulja od 50% i 8 vol. delova natrijeve lužine od 34°Bé. Razmešavanje naftola upotpunjuje se pomoću pažljivog postepenog dodavanja od 300 vol. delova 20%-nog rastvora natrijevog hlorida.

Rastvor II:

Za 100 delova vune diacotira se 5,4 dela „Echtblau BB Base” sa 6,2 cm³ hlorovodonične kiseline od 20°Bé i 1,4 delom natrijevog nitrata. Zatim se sa vodom, koja sadrži 4 dela natrijevog acetata, razredi na 2000 vol. delova.

Primer 14.

Neobojeni vuneni konac zagreva se u toku od 14 časova na 55°C u zatvorenom sudu sa 20% 1,2-propilensulfida pri 75% relativne vazdušne vlage. Spolja nepromenjeni materijal pokazuje znatno poboljšanje u postojanosti prema alkalijama. Ako se vuna pre obrade impregnira sa 0,2%-nim rastvorom boraksa i odcentrifugira, onda je otpornost na alkalije, ocenjena prema brzini rastvaranja u $\frac{n}{2}$ -dužini pri 95°C, još povoljnija.

Primer 15.

Vunena tkanina zagreva se sa zasebno otparujućom mešavinom od 10% epihlorhidrina i 10% propilensulfida, u jednom zatvorenom sudu sadržine 50 volumenskih delova, u toku od 12 časova, pri 75% relativne vazdušne vlage. Zagrevanje se vrši na temp. od 50 do 55°C. Obradena vuna pokazuje znatno pojačanje afiniteta prema kiselim bojama.

Primer 16.

Vuneni konac obrađuje se sa 10%-nim rastvorom kalijevog 1,2-propilenoksid-3-

sulfonata, sveže pripremljenim od kalijevog γ -hlor- β -oksipropion- α -sulfonata i ekvivalentne količine kalijevog hidroksida, u toku od 20 minuta pri sobnoj temperaturi, zatim se odcentrifugiše i zagreva se u toku od 12 časova na 50°C. Afinitet prema kiselim bojama je usled prisustva jedne sulfonske kiseline oslabio, dok je afinitet prema baznim bojama, na pr. metilvioletu upadljivo porastao. Tako obradena vuna pokazuje bolju sposobnost za nakvašavanje i može se pri relativno niskim temperaturama bojadisati u dubokim tonovima. Taj nalaz pokazuje, da se pri obradi vune prema ovom pronalasku vrši hemisko dejstvo pomoću supstitucije, a ne samo neka fizička promena površine.

Vrlo slično ali slabije dejstvo postiže se, ako se kalijev propilenoksid-sulfonijat zameni sa kalijevim glicidatom.

Primer 17.

Obraduje se degumirana, neotežana, prirodna svila na isti način kao i na primeru 16. Rezultat je u pogledu bojenja isti. Afinitet prema kiselim bojama je opao, dok se bazne boje lakše primaju.

Primer 18.

Tkanina za ženske haljine, koja se sastoji od mešanog prediva od 50% vune i 50% viskoze vlakna impregnira se pri sobnoj temperaturi sa 10%-nim rastvorom spirociklične amonijeve soli (formula IV) nastale pomoću pregrupisanja od hloroksipropil-piperidina. Posle 20 minuta se odpresuje i drži u toku od 16 časova na 50°C. Afinitet materijala, naročito vunenog dela je naročito porastao za boje sa kiselom grupom, na pr. za alizarin-direktplavo A (vidi gore), oranž II (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 86) tiacin crveno R (vidi gore) i pegubraun (vidi gore). Moguće je da se končane komponente oboje već pri relativno niskoj temperaturi, čime se postiže znatna pošteta tekstilnog materijala.

Isti efekt nastupa ako se mesto piperidin derivata upotrebi kvaternarna amonijeva so formule IV koja nastaje pomoću intramolekularnog alkiliranja iz β -hlorid-etilamina.

Primer 19.

Strugotine od roga zagrevaju se u toku od 10 časova na 60°C u jednom zatvorenom sudu sa 10%-nim vodenim rastvorom

propilenoksida. Razvodnjena i sušena strugotina bojadiše se sa alizarin-direkt-plavim A (vidi gore) dublje nego strugotina zagrevana na isti način samo u vodi.

Primer 20.

Koža štavljena stipsom drži se obešena u toku od 8 časova na 50°C u vazduhu, koji sadrži etilenoksid. Obradenu kožu bojadišu kisele boje dublje nego neobrađenu.

Primer 21.

Presovane ploče od stvrdnutog kazeina stavljaju se da leže u toku od 10 časova na 30°C u 10%-ni vodeni rastvor propilenoksida. I posle solidnog ispiranja bojadišu se obradjeni komadi sa kiselim bojama znatno dublje, nego ploče, koje su isto tak dugo ležale u vodi od 30°C.

Primer 22.

Vuna se natapa pri sobnoj temperaturi sa antioksidogenim rastvorom, koji se sastoji od 3% manita i 1% natrijevog sulfita, zatim se odcentrifugira i obraduje se u odsustvu vazdušnog kiseonika sa 15% propilensulfida u toku od 14 časova na 50°C i pri 75% relativne vazdušne vlage. Po odstranjivanju suvišnog propilensulfida obraduje se sa 10% jodmetila, pri čemu se verovatno stvaraju sulfonium grupe. Obradena vuna pokazuje jak afinitet za kisele boje.

Primer 23.

1.7 delova vune zagreva se u toku od 14 časova na 80°C sa 0.5 delova brometilne pare u 1000 volumenskih delova vazduha pri 75% relativne vazdušne vlažnosti. Spolja samo neznatno izmenjena vuna, prima u neutralnom kupatilu mnogo jače alizarin-direkt-plavo A (vidi gore) ili oranž II (vidi gore) (po 2%) nego neobrađena vuna, koja se nalazi u istom kupatilu. Obojenja su trajnija pri pranju od podjednako dubokih obojenja neobrađene vune. Iste razlike pojavljuju se, ako se vuna nasapuni pre bojadisanja.

Primer 24.

Sa 2% oranž II (vidi gore) bojadisana

vuna, obraduje se u toku od 16 časova na 50°C i 75% relativne vazdušne vlažnosti, sa jodetilnom parom. Trajnost pri pranju obojenja znatno je poboljšana. Na isti način može se trajnost pri pranju 2%-nog obojenja sa acofuksinom G (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 87) na vuni poboljšati.

Primer 25.

Vuna se zagreva u toku od 16 časova na 80°C, pri 75% relativne vazdušne vlage sa 20% benzilhlorida, proračunato na težinu vune. Obradivana pletenica je još čisto bela. Pri bojadisanju jako prima obradjeni materijal alizarin-direkt-plavo A (vidi gore) već na 60°C. Takođe i posle jedne međuobrade sa amonijakom, nastupaju skoro iste relativne razlike.

Primer 26.

Vuna se impregnira sa neutralnim 10%-nim rastvorom natrijevog benzilhloridsulfonijata uz dodatak od 1/10 mol.kalijevog jodida, proračunato na so benzilhloridsulfonske kiseline, zatim se odcentrifugira i zagreva na 70°C u toku od 16 časova pri 92% relativne vazdušne vlažnosti. Bazne boje, na pr. metilviolet (vidi gore) bivaju u prisustvu natrijevog acetata znatno jače fiksirane, nego kod nepereradene vune.

Primer 27.

Vuna se impregnira sa normalnim rastvorom tetrahloroksiopropilamoniumhlorida i posle centrifugiranja zagreva se u toku od 16 časova na 80°C. Posle savesnog odstranjivanja vode bojadiše se obradena vuna sa alizarin-direkt-plavim A (vidi gore) znatno jače nego neobrađeni materijal za poredenje.

Primer 28.

10 delova zefir-konca u jednoj vodenoj disperziji od 5 delova šlam krede i 5 delova metilestera toluolsulfonske kiseline oboje dispergirano sa 20% oleilpoliglikola, kupa se u kupatilu odnosa 1:20 u toku od 1 časa na 65°C i u toku od 1 časa na 75°C. Zatim se dobro ispere i nasapuni. Obradena vuna bojadiše se sa kiselim bojama, na pr. sa alizarin-direkt-plavim A (vidi gore) znatno jače nego ishodni materijal.

Primer 29.

Zefir-konac bojadiše se na uobičajeni način sa 3% amidonaftol crvenim BB (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 58) i zatim se u toku od 12 časova zagreva u zatvorenom sudu od 100 volumenskih delova, na 50°C, pri 92% relativne vazdušne vlažnosti sa 8% propilenoksida i 20% etiljodida. Naknadno obradena vuna, može se na 80°C prati sa sapunom bez naročite promene boje i bez mrljanja. Naknadno neobrađeno obojenje skida se većim delom pod istim uslovima. Pri tome se bela roba jako zamrlja.

Primer 30.

Fibroin veštačka svila zagreva se u toku od 16 časova na 80°C i pri 75% relativne vazdušne vlage u prisustvu jodetilne pare. Obradena veštačka svila bojadiše se sa oranš II (vidi gore) u istom kupatilu znatno zatvorenije od neobrađene.

Primer 31.

Acetat veštačka svila, koja sadrži neku baznu veštačku smolu polivinilskog reda (sadržina vlakana baznog, terciarnog azota 0.4%) bojadiše se sa 2% alizarin-direkt-plavog A (vidi gore) u prisustvu sirćetne kiseline. Obojena veštačka svila ostavlja se da visi u toku od 14 časova na 80°C i pre 75% relativne vazdušne vlažnosti u prisustvu jodetilne pare. Trajnost obojenja pri pranju znatno je poboljšana.

Primer 32.

Teška vunena tkanina natapa se sa koncentrisanim rastvorom patent-plavog V (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 349) koji sadrži malu količinu nekog neutralnog sredstva za zgušnjavanje i oleinmetiltaurinnatriuma, zatim se presuje tako, da na vlaknima ostane oko 2% boje. Posle kratkog prolaza kroz jedan uređaj za sušenje, roba se u zavijenom stanju pri 90% relativne vazdušne vlage i na 60°C u toku od 8 časova izlaže dejstvu od 15% epihlorhidrina. Na kraju se pari i na uobičajeni način dovršava.

Primer 33.

Vunena tkanina, koja je obradivana u toku od 14 časova pri 75% relativne vaz-

dušne vlage i 50°C sa 25% epihlorhidrina, štampa se zasebno u prisustvu etilentio-karbamida sa kiselim bojama na pr. sa brilantvalk-plavim B (Schulz, VII izdanje, sv. 2 str. 41) ili sa 5% nerola TL (Schulz, VII izdanje, sv. 1, str. 237). Dobiva se vrlo duboka štampa.

Primer 34.

Vunena tkanina, koja je impregnirana sa 1/5 normalnim rastvorom tetrahloroksiopropilamoniumhlorida i posle centrifugiranja bila zagrevana u toku od 16 časova na 80°C, bojadiše se u prisustvu od 7.5% piridinskih baza od tač. ključanja 125—150°C u neutralnom kupatilu sa 4% alizarin-direkt-plavog A. Boja se fiksira na vlaknima mnogo niže ispod tačke ključanja.

Primer 35.

Vuneni konac, koji je obradivan sa 12% epihlorhidrina u jednom sudu sa sadržinom od 25 vol. delova, u toku od 14 časova, na 50°C i 92% relativne vazdušne vlage, bojadiše se u prisustvu od 10% piridinskih baza od tač. ključanja 125—150°C, bez dodatka kiseline sa 4% alizarin-direkt-plavog A. U prisustvu piridina navlači se boja znatno brže na vlakna.

Primer 36.

Vunena tkanina naštopava se sa pastom za štampanje normalnog sastava, koja pored Nerola TL sadrži i tetrahloroksiopropilamoniumhlorid, pari se na uobičajeni način i zatim se još ostavlja da leži u toku od 10 časova na 60°C i pri 92% relativne vazdušne vlage. Dobiva se štampa sa dobrim svojstvima trajnosti.

Primer 37.

100 gr. vune bojene sa 3% alizarin-direkt-plavo A obraduje se na 55°C u toku od 8 časova, uz ritmičko menjanje pritiska od 60—100 mm vodenog stuba, sa 15 delova epihlorhidrina u 10 litara, pri relativnoj vazdušnoj vlažnosti od 90%. Postojanost na pranje obojenja znatno je porasla. Bela roba se pri pranju sa sapunom praktički ne zaprlja (prema normama komisije Udruženja nemačkih hemičara V izdanje 1931), a sapunsko kupatilo samo se

slabo obojadisava, dok se neobradeno obojenje jako zamrljava i obojava prilično jako belu robu. Analogan rezultat dobiva se pri bojenju sa alzarincianin zelenim G (Schultz, VII izdanje, sv. I, str. 532).

Primer 38.

Mesto epihlorhidrina u prethodnom primeru uzima se ista količina 1.2-propilenoksida. I u tom slučaju nastupa znatno poboljšanje trajnosti, naročito trajnosti u vodi, iako ne u toj meri.

Primer 39.

Vuna obojena sa oranž II (vidi gore) impregnira se sa 5%-nim rastvorom dikvaternerne trimetileniminium soli od dihloroksi propilpiperacina. Slabo osušena materija se uvije i zagreva se u toku od 14 časova, pri 75% relativne vazdušne vlage na 80°C. Postiže se znatno poboljšanje otpornosti na vodu.

Primer 40.

Vuna, koja je obojena sa 3% amido-naftol crvenog BB (v. gore) u rastvoru mravlje kiseline, zagreva se u toku od 10 časova na 50°C, u jednom sudu, koji ima sadržinu od 25 volumenskih delova, sa 12% epihlorhidrina, pri relativnoj vazdušnoj vlažnosti od 92%. Praktički nepromenjeno obojenje pokazuje se kao potpuno postojano u vodi i pri pranju sa sapunom i sodom na 80°C prema normama komisije za postojanost jedva da pokazuje izvesno oslabljenje. Beli materijal se ne zaprljava. Slično jaka poboljšanja postižu se pri kiselom bojenju sa sledećim bojama:

Flavazin S (Schultz, VII, sv. I, str. 300

Viktoriašarlah 3R dop. sv. I, str. 143

Radio crveno VB dop. sv. II, str. 180

Supranolbrilant crveno 3B dop. sv. II, str. 204

Acovolviolet 7R dop. sv. I, str. 70

Sulfo-kiselo-plavo R dop. sv. I, str. 110

Amido plavo GGR dop. sv. II, str. 15

Naftalin zeleno V dop. sv. I, str. 322

Primer 41.

Sa 3% antraan crvenog (Schultz, VII dop. I, str. 68) bojani vuneni filc, zagreva se na 50°C, u toku od 15 časova, u jednom zatvorenom sudu sa 50 vol. delova zapremine, pri 75% relativne vazdušne vlage, sa

20% epihlorhidrina. Obradjeni filc pokazuje vrlo dobru otpornost na vodu. Takođe i pri pranju sa sapunom i sodom na 50°C prema propisima normi ostaju obojenja i istovremeno prana bela roba nepromenjeni. Filc, koji nije naknadno obradivan mrljavi jako i zaprljava znatno, belu vunu.

Takođe i 9%-no obojenje sa istom bojom na dlakavom filcu znatno se poboljšava pomoću ove obrade. Obojenje postaje praktički otporno na vodu i ponaša se pri sapunjanju na 50°C slično kao slabije obojenje na vunenom filcu.

Primer 42.

Zefir-konac koji je sa 0.5% Palatinecht plavo RRN (Schultz, VII dop. sveska str. 116)

5% Palatinecht bordo N (Schultz, VII, dop. sveska str. 117)

2% Palatinechtrosa BN (Schultz, VII, dop. sveska str. 118)

2.5% Palatinechtorange GEN (Schultz, VII, dop. sveska str. 118)

obojen u zatvoreno bordo, zagreva se na 60°C, u toku od 15 časova pri 90% relativne vazdušne vlage, sa 20% epihlorhidrina. Obojenje je otporno na vodu, dok je pre obrade prilično jako bojilo robu.

Primer 43.

Vuneno sukno obojeno sa 7% amido crnog A29, zagreva se na 50°C, u toku od 15 časova, pri 90% relativne vazdušne vlage, u zatvorenom sudu sa zapreminom od 25 volumenskih delova, sa 15% epihlorhidrina. Otpornost na pranje i na znoj znatno je povećana.

Primer 43.

Vuneno sukno obojeno sa 7% amido crnog A29, zagreva se na 50°C u toku od 15 časova, pri 90% relativne vazdušne vlage u zatvorenom sudu sa zapreminom od 25 volumenskih delova, sa 15% epihlorhidrina. Otpornost na pranje i na znoj znatno je povećana.

Primer 44.

Vuna bojena sa amidonaftol crvenim BB impregnira se sa 10%-nim rastvorom tiokarbamida i obrađuje se sa mešavinom od 10% propilenoksida i 10% epihlorhid-

rina u toku od 12 časova na 55°C. Otpornost boje je znatno poboljšana. Sličan rezultat dobiva se pri upotrebi mešavine od 1:2-propilensulfida i epihlorhidrina. Dejstvo se može vršiti u dva stepena.

Primer 45.

Vuna bojena sa amidonaftol crvenim BB u prisustvu sumporne kiseline i isprana sa razrednim rastvorom natrijevog acetata, zagreva se u toku od 14 časova, na 50°C, u jednom zatvorenom sudu, koji ima 25 vol. delova zapremine, sa 15% butadiendioksida. Otpornost na pranje i na vodu znatno je povećana.

Primer 46.

Obojena, vuna komadasta roba, impregnira se na „Foulard“-u sa 5%-nim rastvorom N-dietileniminijumhlorida, ocedi se, slabo se osuši i u zavijenom stanju greje se na 70°C, pri 75% relativne vazdušne vlage. Tkanina je zaštićena od napada moljaca.

Primer 47.

Belo krzno od pitomog zeca, zagreva se na 55°C, pri 92% relativne vazdušne vlage, u zatvorenom sudu, koji ima zapreminu od 50 volumenskih delova, sa 15% epihlorhidrina. Spolja skoro nepromenjeno krzno, obojadisava se sa ursol sivim zatvorenije i što je glavno, otpornije je na otiranje, nego neobrađeno krzno. Uobičajena obrada krzna umrtvljavanjem i bajcovanjem može se izostaviti.

Primer 48.

Acetatna svila izrađena pomoću suvog pređenja iz metilen-hlorid-alkohol rastvora, a koja se sastoji od 80 delova celuloznog acetata sa 54% sirćetne kiseline i 20 delova celuloze-izonikotinskog estera, izrađena prema francuskom patentu 664480, bojadiše se u prisustvu šlemovane krede sa jednom disperzijom od 10% metilestera toluolsulfonske kiseline i 3% alizarin-direkt-plavog A (v. gore), u toku od jednog časa na 50—75°C. Kupatilo se skoro sasvim iskoristi. Kupatilu se probitačno dodaje ester toluolsulfonske kiseline, pomešan sa sredstvima za emulziju, u obrocima. Za bolje iskorišćenje boje, može se kupatilu dodati još i natrijev sulfat, u ko-

ličinama do 50% vlakana. Na isti način može se naštopavati svila i sa kiselim bojama.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za oplemenjavanje prirodnih ili veštačkih proizvoda, koji se sastoje od visokomolekularnih materija sa baznim, ili pomoću alkiliranja bazno postojećim ostatecima, naročito proteinskih materija, ili koji sadrže njihove derivate, ili se samo od istih sastoje, naznačen time, što se ti proizvodi obrađuju sa takvim sredstvima za alkiliranje, odn. alkilirajuće dejstvujućim supstancama, koje u njihovoj reakcionoj sposobnosti nisu ograničene na esterovanje karboksilnih grupa.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljuju animalne vlaknaste materije, naročito vuna i druga životinjska dlaka.

3.) Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se kao sredstva za alkiliranje upotrebljuju takve materije, koje mogu da reagiraju uz cepanje prstena i adiciju sa jedinjenjima, koja sadrže grupe sposobne za alkiranje, naročito amino-grupe sa vodonikom sposobnim za reakciju.

4.) Postupak prema zahtevima 1—3, naznačen time, što se upotrebljuju alkilenoksidi i njihovi derivati.

5.) Postupak prema zahtevima 1—3, naznačen time, što se upotrebljuju alkilensulfidi i njihovi derivati.

6.) Postupak prema zahtevima 1—3, naznačen time, što se upotrebljuju alkiliminini i njihovi derivati.

7.) Postupak prema zahtevima 1—3, naznačen time, što se upotrebljuju sredstva za alkiliranje esternog tipa.

8.) Postupak prema zahtevima 1—7, naznačen time, što se upotrebljuju takva alkilirajuća dejstvujuća sredstva sposobna za reakciju, koja imaju najmanje dve pokretljive grupe, odn. grupe sposobne za reakciju sa aminogrupama, od kojih bar jedna ima karakter sredstva za alkiliranje.

9.) Postupak prema zahtevima 1—4, 7 i 8, naznačen time, što se upotrebljuju epihalohidriini.

10.) Postupak prema zahtevima 1—9, naznačen time, što se upotrebljuju alkilirajuća sredstva esternog tipa istovremeno sa heterociklenima, koji reaguju cepajući prsten.

11.) Postupak prema zahtevima 1—10, naznačen time, što bar jedna komponenta dejstvujućih materija ima bazni azot u peptovalentnom obliku ili neku drugu grupu

sa sličnim, jako baznim karakterom.

12.) Postupak prema zahtevima 1—11, naznačen time, što se radi u prisustvu vlage.

13.) Postupak prema zahtevima 1—12, naznačen time, što su pored ili mesto vode prisutne i druge materije, koje ubrzavaju reakciju i/ili sredstva koja dejstvuju nabubravajući.

14.) Postupak prema zahtevima 1—13, naznačen time, što se materijal prethodno obrađuje sa reaktivirajućim i odn. ili sa nabubravajući dejstvujućim sredstvima.

15.) Postupak prema zahtevima 1—14, naznačen time, što se alkilirajuća sredstva puštaju u obliku pare u dejstvo na proizvode.

16.) Postupak prema zahtevima 1—15, naznačen time, što se obrada sa parama alkilirajućih sredstava vrši uz česte određene promene pritiska.

17.) Postupak prema zahtevima 1—16, naznačen time, što se radi u prisustvu sredstava, koja vezuju kiseline.

18.) Postupak prema zahtevima 1—17, naznačen time, što se radi u prisustvu beljih i/ili za vlakna zaštitnih sredstava.

19.) Postupak prema zahtevima 1—18, naznačen time, što se obrada vrši pre bojanja.

20.) Postupak prema zahtevima 1—19, naznačen time, što se obrada vrši istovremeno sa obojavanjem.

21.) Postupak prema zahtevima 1—20, naznačen time, što se obrada vrši po obojavanju.

22.) Postupak prema zahtevima 1—21, naznačen time, što se proizvodi, koji se obrađuju, ukoliko još sadrže esternu grupu sposobnu za reakciju, stavljaju u reakciju sa pretežno kiselim, ili baznim materijama, koje se mogu alkilirati.